

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

English Abstract of
Document (5)

(11)Publication number : 2002-162707

(43)Date of publication of application : 07.06.2002

(51)Int.Cl.

G03C 1/035
G03C 1/34
G03C 5/08
G03C 7/00
G03C 7/407

(21)Application number : 2000-357117

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 24.11.2000

(72)Inventor : MATSUNAGA ATSUSHI
TASAKA TOMOKI

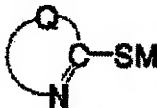
(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTSENSITIVE MATERIAL AND IMAGE FORMING METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silver halide color photosensitive material, which is high in sensitivity, suppressed in fogging, and excellent in wet abrasion resistance, and an image forming method using the same.

SOLUTION: The silver halide color photosensitive material which has at least one layer of a yellow coupler-containing blue-sensitive silver halide emulsion layer, a magenta coupler-containing green-sensitive silver halide emulsion layer, and a cyan coupler-containing red-sensitive silver halide emulsion layer respectively on a supporting body, is characterized in that silver halide grains, of which silver chloride content is 95 mol% or more and silver iodide content is 0.05-0.75 mol%, in the green-sensitive silver halide emulsion layer and/or the red-sensitive silver halide emulsion layer, and moreover, 0.3 mg/m² or more of a compound represented by formula (1) are contained. In the formula, Q represents a non-metallic atomic group that is necessary to complete 5- or 6-membered heterocycle nucleus, and M represents H or a metallic cation.

一般式 (1)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-162707

(P2002-162707A)

(43) 公開日 平成14年6月7日(2002.6.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チーコード ⁷ (参考)
G 0 3 C 1/035		G 0 3 C 1/035	C 2 H 0 1 6
			B 2 H 0 2 3
1/34		1/34	
5/08		5/08	
7/00	5 2 0	7/00	5 2 0
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全34頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-357117(P2000-357117)

(22) 出願日 平成12年11月24日(2000.11.24)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 松永 淳

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 田坂 知樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

Fターム(参考) 2H01G AC00 BA00 BB04 BC01 BK00

2H023 BA02 CC02 CC03 CC04 CC05

CC06

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料およびそれを用いた画像形成法

(57) 【要約】

【課題】 高感度でかぶりが抑制され、かつ耐湿潤腐蝕性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料及びそれを用いた画像形成法の提供。

【解決手段】 支持体上に、イニローカブラー含有青感性感ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタカブラー含有緑感性感ハロゲン化銀乳剤層およびシアンカブラー含有赤感性感ハロゲン化銀乳剤層を、それぞれ少なくとも一層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該緑感性感ハロゲン化銀乳剤層および/または赤感性感ハロゲン化銀乳剤層に、塩化銀含有率が95モル%以上であり、かつ、ヨウ化銀含有率が0.05~0.75モル%であるハロゲン化銀粒子を含有し、更に、下記一般式(1)で表される化合物を0.3mg/m²以上含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料である。式中、Qは、5員もしくは6員複素環核を完成するのに必要な非金属原子群を表し、Mは水素原子または金属カチオンを表す。

【化1】

一般式(1)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、イエローカブラー含有青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタカブラー含有緑感性ハロゲン化銀乳剤層およびシアンカブラー含有赤感性ハロゲン化銀乳剤層を、それぞれ少なくとも一層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該感光性ハロゲン化銀乳剤層のうち緑感性ハロゲン化銀乳剤層および/または赤感性ハロゲン化銀乳剤層に、塩化銀含有率が95モル%以上であり、かつ、ヨウ化銀含有率が0.05~0.75モル%であるハロゲン化銀粒子を含有し、更に、下記一般式(1)で表される化合物を0.3mg/m²以上含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化1】

一般式(1)



(一般式(1)中、Qは、5員もしくは6員複素環核を完成するのに必要な非金属原子群を表し、Mは水素原子または金属カチオンを表す。)

【請求項2】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料を走査露光し、その後発色現象処理する画像形成法において、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が請求項1に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料であることを特徴とする画像形成法。

【請求項3】 前記発色現象処理が20秒以下である請求項2に記載の画像形成法。

【請求項4】 前記走査露光が、画像あたり10⁻⁴秒以下の可視レーザービーム光である請求項2または3に記載の画像形成法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料およびそれを用いた画像形成法に関し、より詳しくは高感度でかぶりが抑制され、かつ耐湿潤磨耗性に優れたヨウ塩化銀を含む写真乳剤を用いたハロゲン化銀カラー写真感光材料およびそれを用いた画像形成法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ハロゲン化銀粒子の表面または亜表面部分にヨウ塩化銀層を含むヨウ塩化銀乳剤は、高感度が得られ、また、高照度露光適性に優れるため好ましい。これらの代表例として、例えば米国特許5,550,013号、同5,728,516号、同5,547,827号、同5,605,789号、同5,726,005号、同5,736,310号に開示されている。しかし、これら開示された方法では、ヨード含有率の増加につれて、写真的に好ましくないかぶりの増加が生じるという欠点を有していた。

【0003】 フェニルメルカプトテトラゾール(PMT)およびその誘導体を用いることにより、カブリが低く、生保存性に優れたハロゲン化銀乳剤が得られることが既に知られている。これらの代表例として、米国特許4,957,855号、同5,320,938号に開示されている。しかし、これら開示された方法では、湿潤磨耗性を悪化させる欠点を有していた。

【0004】 米国特許5,543,281号、特開平8-254800号には色素生成性カブラーを含み且つPMTの遷移金属塩を含む塩化銀粒子を含む写真要素により耐湿潤磨耗性に優れ、漂白定着液誘発シアン汚染を排除できる長所について開示されているが、PMT遷移金属塩の使用により、特にマゼンタ、シアンの感度を減少させる欠点を有していた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、高感度でかぶりが抑制され、かつ耐湿潤磨耗性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料およびそれを用いた画像形成法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 支持体上に、イエローカブラー含有青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタカブラー含有緑感性ハロゲン化銀乳剤層およびシアンカブラー含有赤感性ハロゲン化銀乳剤層を、それぞれ少なくとも一層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該感光性ハロゲン化銀乳剤層のうち緑感性ハロゲン化銀乳剤層および/または赤感性ハロゲン化銀乳剤層に、塩化銀含有率が95モル%以上であり、かつ、ヨウ化銀含有率が0.05~0.75モル%であるハロゲン化銀粒子を含有し、更に、下記一般式(1)で表される化合物を0.3mg/m²以上含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料である。

【0007】

【化2】

一般式(1)



【0008】 (一般式(1)中、Qは、5員もしくは6員複素環核を完成するのに必要な非金属原子群を表し、Mは水素原子または金属カチオンを表す。)

<2> ハロゲン化銀カラー写真感光材料を走査露光し、その後発色現象処理する画像形成法において、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が前記<1>に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料であることを特徴とする画像形成法である。

<3> 前記発色現象処理が20秒以下である前記<2>に記載の画像形成法である。

<4> 前記走査露光が、一画像あたり 10^{-4} 秒以下の可視レーザービーム光である前記<2>または<3>に記載の画像形成法である。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明に用いられる一般式(1)で表される化合物について説明する。一般式(1)中、Qは、5員もしくは6員複素環核を完成するのに必要な非金属原子群を表し、Mは水素原子または金属カチオンを表す。Qで表される5員もしくは6員複素環核を完成するのに必要な非金属原子群は、形成された5員もしくは6員複素環核がS、O及び/又はNヘテロ原子を含有する複素環化合物、好ましくは2~4個のヘテロ原子を有する5員もしくは6員複素環化合物であり、該複素環としては、例え*



(I-a)



(I-b)



(I-c)



(I-d)



(I-e)



(I-f)

【0012】上記一般式(1-a)~(1-f)において、Mは一般式(1)と同義であり、R1およびR2は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R1で表される置換基としては、好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アシルアミド基、スルホンアミド基、スルホニル基、スルフィニル基、ホスホニル基、アシル基、カルバモイル基、スルホアモイル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、イミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基より選ばれる基であり、R2で表される置換基としては、好ましくはR1と同じ置換基に加え、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基より選ばれる基である。上記一般式(1-c)において、mは0、または2であり、上記一般式(1-f)において、nは0または1~

*ば、テトラゾール、トリアゾール、イミダゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、ベンゾチアジアゾールが挙げられる。これらの複素環は置換基を有してもよく、また、ベンゼン環等により縮合環を形成してもよい。

【0010】Mで表される金属カチオンとしては、好ましくはアルカリ金属カチオン(例えば、Li、Na、K)、アルカリ土類金属カチオン(例えば、Ca、Ba)、遷移金属カチオン(例えば、Ag、Au、Cu、Ni、Pd、Zn、Rh、Pt、Pb)が挙げられる。Mは水素原子または遷移金属イオンを表すことが好ましく、更に好ましくは遷移金属カチオンである。一般式(1)で表される化合物のうち、好ましくは、以下の一般式(1-a)~(1-f)で表される化合物である。

【0011】

【化3】

4の整数である。

【0013】一般式(1)、(1-a)~(1-f)において、Mが遷移金属イオンである場合が好ましく、更には、1.3~2.0のpKsp値を有する化合物である場合が好ましい。なお、pKsp値とは水溶液中における溶解度積(Ksp)で規定されるものである。

$$pKsp = -\log Ksp$$

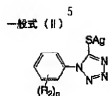
$$Ksp = [M][Het-S^-]$$

ここで、Hetとは一般式(1)におけるQ-C=Nで形成される複素環核である。

【0014】一般式(1)、(1-a)~(1-f)において、MがAgである場合が更に好ましい。最も好ましいものは、フェニルメルカプトテトラゾール(PMT)の誘導体のAg塩で、下記一般式(II)で表される。

【0015】

【化4】



* のは、アルキル基、アリール基、アシルアミノ基、ウレイド基であり、 n は好ましくは0 または1 である。以下に、本発明における一般式 (I) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0017】

【化5】

【0016】一般式 (II) 中、 R_2 および n は、一般式(I-f) のものと同義である。 R_2 のうち好ましいも *

I-1



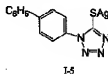
I-2



I-3



I-4



I-5



I-6



I-7



I-8



I-9



I-10



I-11



I-12



I-13

【0018】

【化6】

(5)

特開2002-162707

8



I-14



I-15



I-16



I-17



I-18



I-19



I-20



I-21



I-22



I-23



I-24



I-25



I-26



I-27



I-28

【0019】



I-29



I-30

* * 【化7】



I-31



I-32



I-33



I-34



I-35



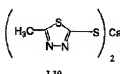
I-36



I-37



I-38



I-39

278、リサーチ・ディスクロージャー (Research Disclosure), 26759 (1989年1月) 45-50、米国特許第4,912,026号明細書の欄16-24、米国特許第5,244,779号明細書の欄13-28に列挙されるタルカプトテラゾールおよびそのA g塩を用いることもできる。上記化合物のうち、PMTである1-6およびそのA g塩 (PMT-A g) である1-1が好ましく、最も好ましくは1-1である。

【0021】一般式(1)で表される化合物を添加する層はハロゲン化銀乳剤層であっても、ハロゲン化銀乳剤を含まない層であってもよいが、ハロゲン化銀乳剤層であることが、該化合物がハロゲン化銀乳剤に化学吸着して形成する銀錯体の点で好ましい。尚、本発明では、耐湿潤劣化性能が劣る緑感性ハロゲン化銀乳剤層および/または赤感性ハロゲン化銀乳剤層に、該化合物を添加する。また、該化合物の添加量はハロゲン化銀粒子表面を被覆する必要量の点から、 0.3 mg/m^2 以上 (好ましくは 0.3 mg/m^2 以上 3 mg/m^2 以下) 含有することが好ましく、より好ましくは 0.5 mg/m^2 以上 (好ましくは 0.5 mg/m^2 以上 2 mg/m^2 以下) であり、更に好ましくは 0.6 mg/m^2 以上 (好ましくは 0.6 mg/m^2 以上 1.5 mg/m^2 以下)、最も好ましくは 0.7 mg/m^2 以上 (好ましくは 0.7 mg/m^2 以上 1.25 mg/m^2 以下) である。

【0022】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤中のハロゲン化銀粒子は、好ましくは実質的に{100}面を持つ立方体または14面体の結晶粒子 (これらは粒子頂点が丸みを帯び、さらに高次の面を有していてもよい) または8面体の結晶粒子、または全投影面積の50%以上が{100}面または{111}面からなるアスペクト比2以上の平板状粒子が好ましい。アスペクト比とは、投影面積に相当する円の直径を粒子の厚さで割った値である。本発明では、立方体または{100}面を主平面とする平板状粒子または{111}面を主平面とする平板状粒子が好ましく適用される。

【0023】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤としては、沃臭化銀、塩沃臭化銀乳剤等が用いられるが、迅速処理性の観点からは、塩化銀含有率が95モル%以上の塩沃化銀、または塩臭沃臭化銀乳剤が好ましく、更に塩化銀含有率が98モル%以上の塩沃化銀、または塩臭沃臭化銀乳剤が好ましい。このようハロゲン化銀乳剤の中でも、ハロゲン化銀粒子のシェェル部分に、全銀モルあたり0.05〜0.75モル%、より好ましくは0.1〜0.40モル%の沃臭化銀を含有するものも高感度が得られ、高照度露光適性に優れるため好ましい。また、ハロゲン化銀粒子の表面に全銀モルあたり0.2〜5モル%、より好ましくは0.1〜5モル%の臭化銀を在相を有するものが、高感度が得られ、しかも写真性能の安定化が図れることから特に好ましい。

【0024】本発明に用いられる乳剤が沃化銀を含有す

る場合、沃化銀イオンの導入は、沃化銀の溶液を単独に添加させるか、或いは塩化銀溶液と高塩化銀溶液の添加と併せて沃化銀溶液を添加してもよい。後者の場合は、沃化銀溶液と高塩化銀溶液を別々に、または沃化銀と高塩化銀の混合溶液として添加してもよい。沃化銀は、アルカリもしくはアルカリ土類沃化銀のような溶解性塩の形で添加する。或いは米国特許第5,389,508号明細書に記載される有機分子から沃化銀イオンを開裂させることで沃化銀を導入することもできる。また別の沃化銀イオン源として、微小沃化銀粒子を用いることもできる。

【0025】沃化銀溶液の添加は、粒子形成の一時期に集中して行ってもよく、またある一定期間をかけて行ってもよい。高塩化銀乳剤への沃化銀イオンの導入位置は、高感度で低減りな乳剤を得る上で制限される。沃化銀イオンの導入は、乳剤粒子のより内部に行き込む感度の増加が小さい。故に沃化銀溶液の添加は、粒子体積の50%より外側が好ましく、より好ましくは70%より外側から、最も好ましくは80%より外側から行うのがよい。また沃化銀溶液の添加は、好ましくは粒子体積の98%より内側で、最も好ましくは96%より内側で終了するのがよい。沃化銀溶液の添加は、粒子表面から少し内側で終了することで、より高感度で低減りな乳剤を得ることができる。

【0026】粒子内の深さ方向への沃化銀イオン濃度の分布は、エッチング/TOF-SIMS (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)法により、例えばPhilEvans社製TRIFT II型TOF-SIMSを用いて測定できる。TOF-SIMS法については、具体的には日本表面科学会編「表面分析技術叢書 二次イオン質量分析法」丸善株式会社(1999年発行)に記載されている。エッチング/TOF-SIMS法で乳剤粒子を解析すると、沃化銀溶液の添加を粒子の内側で終了しても、粒子表面に向けて沃化銀イオンがしみ出していることが分析できる。本発明に用いられる乳剤が沃化銀を含有する場合、エッチング/TOF-SIMS法による分析で、沃化銀イオンは粒子表面で濃度極大を有し、内側に向けて沃化銀イオン濃度が減少していることが好ましい。

【0027】本発明に用いられる乳剤が臭化銀を在相を含有する場合、臭化銀含有率が少なくとも10モル%以上の臭化銀を在相を粒子表面にエピタキシャル成長させてつくるのが好ましい。臭化銀を在相の臭化銀含有率は、10〜60モル%の範囲が好ましく、20〜50モル%の範囲が最も好ましい。臭化銀を在相は、本発明におけるハロゲン化銀粒子を構成する全銀量の0.1〜5モル%の銀から構成されていることが好ましく、0.3〜1モル%の銀から構成されていることが更に好ましい。臭化銀を在相中には、塩化第1イリジウム (II)、臭化第1イリジウム (III)、塩化第2イリジウム

11

(IV)、ヘキサクロロイリジウム (II) 酸ナトリウム、ヘキサクロロイリジウム (IV) 酸カリウム、ヘキサアンミンイリジウム (IV) 塩、トリオキザラトイリジウム (II) 塩、トリオキザラトイリジウム (IV) 塩等の第VII族金属錯イオンを含有させることが好ましい。これらの化合物の添加量は目的に応じて広範囲にわたるが、ハロゲン化銀1モルに対して $10^{-4} \sim 10^{-7}$ モルが好ましい。

【0028】本発明においては、ハロゲン化銀粒子を形成および/または成長させる過程で遷移金属イオンを添加し、ハロゲン化銀粒子の内部および/または表面に金属イオンを組み込むことができる。用いる金属イオンとしては遷移金属イオンが好ましく、なかでも、鉄、ルテニウム、イリジウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛であることが好ましい。さらにこれらの金属イオンは配位子を伴い6配位八面体型錯体として用いることがより好ましい。無機化合物を配位子として用いる場合には、シアニド化物イオン、ハロゲン化物イオン、チオシアニド、水酸化物イオン、過酸化物イオン、アジ化物イオン、亜硫酸イオン、水、アンモニア、ニトロシルイオン、または、チオニトロシルイオンを用いることが好ましく、上記の鉄、ルテニウム、イリジウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛のいずれの金属イオンに配位させて用いることも好ましく、複数種の配位子を1つの錯体分子中に用いることも好ましい。また、配位子として有機化合物を用いることもでき、好ましい有機化合物としては主鎖の炭素数が5以下の鎖状化合物および/または5員環あるいは6員環の複素環化合物を挙げることができる。さらに好ましい有機化合物は、分子内に窒素原子、リン原子、酸素原子、または、硫黄原子を金属への配位原子として有する化合物であり、最も好ましくはフラン、チオフラン、オキサゾール、イソキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、フラザン、ピラン、ピリジン、ピリダジン、ピリジン、ピラジンであり、さらにこれらの化合物を基本骨格とし、それらに置換基を導入した化合物もまた好ましい。

【0029】金属イオンと配位子の組み合わせとして好ましくは、鉄イオン及びルテニウムイオンとシアニド化物イオンの組み合わせである。これらの化合物において、シアニドイオンは中心金属である鉄またはルテニウムへの配位数のうち過半数を占めることが好ましく、残りの配位部位はチオシアニド、アンモニア、水、ニトロシルイオン、ジメチルスルホキシド、ピリジン、ピラジン、または、4, 4'-ビピリジンで占められることが好ましい。最も好ましくは中心金属の6つの配位部位が全てシアニド化物イオンで占められ、ヘキサシアノ鉄錯体またはヘキサシアノルテニウム錯体を形成することである。これらシアニド化物イオンを配位子とする錯体は、粒子形成中に銀1モル当たり $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ モル添加

することが好ましく、 $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}$ モル添加することが最も好ましい。

【0030】中心金属としてイリジウムを用いた場合に配位子として好ましくは、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンであり、中でも塩化物イオンまたは臭化物イオンを用いることが好ましい。イリジウム錯体として具体的に好ましくは、 $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ 、 $[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 、 $[\text{IrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}$ 、 $[\text{IrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{-}$ 、 $[\text{IrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{-}$ 、 $[\text{IrBr}_6]^{3-}$ 、 $[\text{IrBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 、 $[\text{IrBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}$ 、 $[\text{IrBr}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{-}$ 、および $[\text{IrBr}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{-}$ である。これらのイリジウム錯体は、粒子形成中に銀1モル当たり $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ モル添加することが好ましく、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5}$ モル添加することが最も好ましい。ルテニウムおよびオスミウムを中心金属とした場合にはニトロシルイオン、チオニトロシルイオン、または水分子と塩化物イオンを配位子として共に用いることも好ましい。より好ましくはペンタクロロニトロシル錯体、ペンタクロロチオニトロシル錯体、または、ペンタクロロアqua錯体を形成することであり、ヘキサクロロ錯体を形成することも好ましい。これらの錯体は、粒子形成中に銀1モル当たり $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5}$ モル添加することが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5}$ モル添加することである。

【0031】本発明において上記の錯体は、ハロゲン化銀粒子形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物水溶液中、あるいはそれ以外の溶液に添加し、粒子形成反応溶液に添加することにより、ハロゲン化銀粒子内に組み込むが好ましい。さらにこれらの方法を組み合わせてハロゲン化銀粒子内に含有させることも好ましい。

【0032】これらの錯体をハロゲン化銀粒子に組み込む場合、粒子内部に均一に存在させることも好ましいが、特開4-208936号、特開2-125245号、特開3-188437号各公報に開示されている様に、粒子表面層のみに存在させることも好ましく、粒子内部のみに錯体を存在させ粒子表面には錯体を含めない層を付加することも好ましい。また、米国特許第5, 252, 451号および同5, 256, 530号明細書に開示されているように、錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理堆積して粒子表面相を改質することも好ましい。さらに、これらの方法を組み合わせ用いることもでき、複数の錯体を1つのハロゲン化銀粒子内に組み込んでよい。上記の錯体を含有させる位置のハロゲン組成には特に制限はなく、塩化銀、臭化銀、臭化銀、臭化銀、臭化銀、臭化銀の何れに錯体を含有させることも好ましい。

【0033】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ（粒子の投影面積

50

と等価円の直径を以て粒子サイズとし、その数平均をとったものは、0.1~2.0 μ mが好ましい。また、それらの粒子サイズ分布は変動係数(粒子サイズ分布の標準偏差を平均粒子サイズで除いたもの)20%以下、好ましくは15%以下、更に好ましくは10%以下の所謂単分散なものである。このとき、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散剤を同一層にブレンドして使用することや、重畳塗布することも好ましく行われる。

【0034】また、本発明において、ハロゲン化銀乳剤の保存性を高めるため、特開平11-109576号に記載のヒドロキサン酸誘導体、特開平11-327094号に記載のカルボニル基に隣接して、両端がアミノ基もしくはヒドロキシ基が置換した二重結合を有する環状ケトン類(特に一般式(S1)で表されるもので、登録番号0036~0071は本願の明細書に取り込むことができる。)、特開平11-143011号に記載のスルホ置換のカチコールやハイドロキノノ類(例えば、4,5-ジヒドロキシ-1,3-ベンゼンジスルホン酸、2,5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゼンジスルホン酸、3,4-ジヒドロキシベンゼンジスルホン酸、2,3-ジヒドロキシベンゼンジスルホン酸、2,5-ジヒドロキシベンゼンジスルホン酸、3,4,5-トリヒドロキシベンゼンジスルホン酸およびそれらの塩など)、米国特許第5,556,741号の一般式(A)で表されるヒドロキシルアミン類(米国特許第5,556,741号の第4欄の第5行~第11欄の第2行の記載は本願においても好ましく適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる。)、特開平11-102045号の一般式(I)~(III)で表される水溶性還元剤は本発明においても好ましく使用される。

【0035】分光増感は、本発明の感光材料における各層の乳剤に対して所望の光波長域に光感度を付与する目的で行われる。本発明の感光材料において、青、緑、赤領域の分光増感に用いられる分光増感色素としては例えば、F.M.Harmer著 Heterocyclic compounds-Cyanine dyes and related compounds (John Wiley & Sons New York, London) 社刊(1964年)に記載されているものを挙げることができる。具体的な化合物の例ならびに分光増感法は、前出の特開昭62-215272号公報の第2頁右上欄~第38頁に記載のもの好ましく用いられる。また、特に塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤粒子の赤感光性分光増感色素としては特開平3-123340号に記載された分光増感色素が安定性、吸着の強さ、露光の温度依存性等の観点から非常に好ましい。

【0036】これらの分光増感色素の添加量は目的に応じて広範囲にわたる、ハロゲン化銀1モルあたり0.5 $\times 10^{-4}$ ~1.0 $\times 10^{-3}$ モルの範囲が好ましい。更に好ましくは、1.0 $\times 10^{-5}$ ~5.0 $\times 10^{-3}$ モルの範囲である。

【0037】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤は、通常

化学増感を施される。化学増感法については、不安定硫黄化合物の添加に代表される硫黄増感、金増感に代表される貴金属増感、あるいは還元増感を単独もしくは併用して用いることができる。化学増感に用いられる化合物については、特開昭62-215272号の第18頁右下欄から第22頁右上欄に記載のものが好ましく用いられる。このうち、特に、金増感を施したものであることが好ましい。金増感を施すことにより、レーザー光等によって走査露光したときの写真性能の変動を更に小さくすることができるからである。

【0038】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤に金増感を施すには、種々の無機金化合物や無機配位子を有する金(I)錯体及び有機配位子を有する金(I)化合物を利用することができる。無機金化合物としては、例えば塩化金酸もしくはその塩、無機配位子を有する金(I)錯体としては、例えばジチオシアン酸金(I)カリウム等のジチオシアン酸金化合物やジチオ硫黄酸金(I)3ナトリウム等のジチオ硫黄酸金化合物等の化合物を用いることができる。

【0039】有機配位子を有する金(I)化合物としては、特開平4-267249号に記載のビス金(I)メソイオン複素環類、例えば四フッ化硼酸金(I)ビス(1,4,5-トリメチル-2,4-アトリアゾリウム-3-チオラート)、特開平11-218870号に記載の有機メルカプト金(I)錯体、例えばカリウムビス(1-[3-(2-スルホホートペンズアミド)フェニル]-5-メルカプトテトラゾールカリウム塩)オレート(1)5水和物、特開平4-268550号に記載の窒素化合物アニオンが配位した金(I)化合物、例えばビス(1-メチルヒダントイナート)金(I)ナトリウム塩四水和物、を用いることができる。また、米国特許第3,503,749号に記載されている金(I)チオレート化合物、特開平8-69074号、特開平8-69075号、特開平9-269554号に記載の金化合物、米国特許第5,620,841号、同5,912,112号、同5,620,841号、同5,939,245号、同5,912,111号に記載の化合物も用いることができる。これらの化合物の添加量は、目的に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり5 $\times 10^{-7}$ ~5 $\times 10^{-3}$ モル、好ましくは5 $\times 10^{-6}$ ~5 $\times 10^{-4}$ モルである。

【0040】また、コロイド状硫化金を用いることも可能であり、その製造方法はリサーチ・ディスクロージャー(Research Disclosure, 37154)、ソリッド ステート イオニクス(Solid State Ionics)第79巻、60~66頁、1995年刊、Compt. Rend. Hebt. Seances A cad. Sci. Sect. B第263巻、1328頁、1966年刊等に記載されている。コロイド状硫化金として様々なサイズのものを利用でき、粒径50nm以下のものを用いることができる。添加量は目的に応じて広範囲に変わり

得るがハロゲン化銀1モルあたり金原子として $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-5}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-5}$ モルである。本発明においては、金増感を更に他の増感法、例えば銀増感、セレン増感、テルル増感、還元増感あるいは金化合物以外を用いた貴金属増感等と組み合わせてもよい。

【0041】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料には、従来公知の写真用素材や添加剤を使用することができる。例えば写真用支持体としては、透過型支持体や反射型支持体を用いることができる。透過型支持体としては、セルロースナイトレートフィルムやポリエチレンテレフタレートなどの透明フィルム、更には2,6-ナフタレンジカルボキシ酸(NDCA)とエチレンジグリコール(EG)とのポリエステルや、NDCAとテレフタル酸とEGとのポリエステル等に樹脂層などの情報記録層を設けたものが好ましく用いられる。反射型支持体としては、特に複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような親水性樹脂層(ラミネート層)の少なくとも一個に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射支持体が好ましい。

【0042】本発明においてさらに好ましい反射支持体としては、ハロゲン化銀乳剤層を設ける側の紙基体上に微小空孔を有するポリオレフィン層を有しているものが挙げられる。ポリオレフィン層は多層から成っていてもよく、その場合、好ましくはハロゲン化銀乳剤層側のゼラチン層に隣接するポリオレフィン層は微小空孔を有さず(例えばポリプロピレン、ポリエチレン)、紙基体上に近い側に微小空孔を有するポリオレフィン(例えばポリプロピレン、ポリエチレン)から成るものがより好ましい。紙基体および写真構成層の間に位置するこれら多層もしくは一層のポリオレフィン層の密度は $0.40 \sim 1.0 \text{ g}/\text{cm}^2$ であることが好しく、 $0.50 \sim 0.70 \text{ g}/\text{cm}^2$ がより好ましい。また、紙基体および写真構成層の間に位置するこれら多層もしくは一層のポリオレフィン層の厚さは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $15 \sim 70 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。また、ポリオレフィン層と紙基体の厚さの比は $0.05 \sim 0.2$ が好ましく、 $0.1 \sim 0.15$ がさらに好ましい。

【0043】また、上記紙基体の写真構成層とは逆側(裏面)にポリオレフィン層を設けることも、反射支持体の剛性を高める点から好ましく、この場合、裏面のポリオレフィン層は表面が艶消しされたポリエチレンまたはポリプロピレンが好ましく、ポリプロピレンがより好ましい。裏面のポリオレフィン層は $5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましく、さらに密度が $0.7 \sim 1.1 \text{ g}/\text{cm}^2$ であることが好ましい。本発明に用いられる反射支持体において、紙基体上に設けるポリオレフィン層に関する好ましい仕様については、特開平10-333277号、同10-333278号、同11-52513号、同11-65024号、EP08

80065号、およびEP0880066号に記載されている例が挙げられる。

【0044】更に前記の親水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、蛍光増白剤は、感光材料の親水性コロイド層中に分散してもよい。蛍光増白剤として、好ましくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラゾリン系を用いることができ、更に好ましくは、ベンゾオキサゾールナフタレン系及びベンゾオキサゾールスチルベン系の蛍光増白剤である。使用量は、特に限定されていないが、好ましくは $1 \sim 100 \text{ mg}/\text{m}^2$ である。親水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して $0.0005 \sim 3$ 質量%であり、更に好ましくは $0.001 \sim 0.5$ 質量%である。反射型支持体としては、透過型支持体、または上記のような反射型支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設したものでよい。また、反射型支持体は、鏡面反射性または第2種拡散反射性の金属表面をもつ支持体であってもよい。

【0045】また、本発明の感光材料に用いられる支持体としては、ディスプレイ用に白色ポリエステル系支持体又は白色顔料を含む層がハロゲン化銀乳剤層を有する側の支持体上に設けられた支持体を用いてもよい。更に鮮鋭性を改良するために、アンバーレーション層を支持体のハロゲン化銀乳剤層塗布側又は裏面に塗設するのが好ましい。特に反射光でも透過光でもディスプレイが観賞できるように、支持体の透過濃度を $0.35 \sim 0.8$ の範囲に設定するのが好ましい。

【0046】本発明の感光材料には、画像のシャープネス等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許EP0,337,490A2号の第27～76頁に記載の、処理により脱色可能な染料(なかでもオキソノール系染料)を感光材料の 680 nm に於ける光学反射濃度が 0.70 以上になるように添加したり、支持体の親水性樹脂層中に $2 \sim 4$ 個のアルコール類(例えばトリメチロールエタン)等で表面処理された酸化チタンを 2 質量%以上(より好ましくは 14 質量%以上)含有させるのが好ましい。

【0047】本発明の感光材料には、イラジエーションやハレーションを防止したり、セーフライト安全性等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許EP0337490A2号明細書の第27～76頁に記載の、処理により脱色可能な染料(中でもオキソノール染料、シアニン染料)を添加することが好ましい。さらに、欧州特許EP0819977号明細書に記載の染料も本発明に好ましく添加される。これらの水溶性染料の中には使用量を増やすと色分離やセーフライト安全性を悪化させるものもある。色分離を悪化させないで使用できる染料としては、特開平5-127324号、同5-127325号、同5-216185号に記載された水溶性染料が好ましい。

【0048】本発明においては、水溶性染料の代わり、あるいは水溶性染料と併用しての処理で脱色可能な着色層が用いられる。用いられる処理で脱色可能な着色層は、乳剤層に直接に塗してもよく、ゼラチンやハイドロキノンなどの処理脱色防止剤を含む中間層を介して被するように配置されていてもよい。この着色層は、着色された色と同様の色に発色する乳剤層の下層（支持体側）に設置されることが好ましい。各原色毎に対応する着色層を全て個々に設置することも、このうちの一部のみを任意に選んで設置することも可能である。また複数の原色域に対応する着色を行った着色層を設置することも可能である。着色層の光学反射度は、露光に使用する波長域（通常のプリンタ露光においては400～700nmの可視光領域、走査露光の場合には使用する走査露光光源の波長）において最も光学濃度の高い波長における光学濃度値が0.2以上3.0以下であることが好ましい。さらに好ましくは0.5以上2.5以下、特に0.8以上2.0以下が好ましい。

【0049】着色層を形成するためには、従来公知の方法が適用できる。例えば、特開平2-282244号、頁右上欄から8頁に記載された染料や、特開平3-79313号頁右上欄から11頁下欄に記載された染料のように固体微粒子分散体の状態で水性コロイド層に含有させる方法、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法、色素をハロゲン化銀等の微粒子に吸着させて層中に固定する方法、特開平1-239544号に記載されているようなコロイド銀を使用する方法などである。色素の微粉末を固相状態で分散する方法としては、例えば、少なくともpH6以下では実質的に水不溶性であるが、少なくともpH8以上では実質的に水溶性である微粉末染料を含有させる方法が特開平2-308244号の第4～13頁に記載されている。また、例えば、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法としては、特開平2-84637号の第18～26頁に記載されている。光感収割としてのコロイド銀の調製法については米国特許第2,688,601号、同3,459,563号に示されている。これらの方法のなかで微粉末染料を含有させる方法、コロイド銀を使用する方法などが好ましい。

【0050】本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、カラーネガフィルム、カラーポジフィルム、カラー反転フィルム、カラー反転印画紙、カラー印画紙等に用いられるが、中でもカラー印画紙として用いるのが好ましい。カラー印画紙は、イエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層およびシアン発色性ハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも1層ずつ有してなることが好ましく、一般には、これらのハロゲン化銀乳剤層は支持体から近い順にイエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層、シアン発色性ハロゲン化銀乳剤層である。

【0051】しかしながら、これは異なった層構成を取っても構わない。イエローカプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層は支持体上のいずれの位置に配置されても構わないが、該イエローカプラー含有層にハロゲン化銀平板粒子を含有する場合は、マゼンタカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層またはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層より支持体から離れた位置に塗設されていることが好ましい。また、発色像促進、靨促進、増感色素による残色の低減の観点からは、イエローカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層より、支持体から最も離れた位置に塗設されていることが好ましい。更に、B11x退色の低減の観点からはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層の中央の層が好ましく、光退色の低減の観点からはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は最下層が好ましい。また、イエロー、マゼンタおよびシアンのそれぞれの発色層は2層または3層からなってもよい。例えば、特開平4-75055号、同9-14035号、同10-246940号、米国特許第5,576,159号等に記載のように、ハロゲン化銀乳剤を含有しないカプラー層をハロゲン化銀乳剤層に隣接して設け、発色層とすることも好ましい。

【0052】本発明において適用されるハロゲン化銀乳剤やその他の素材（添加剤など）および写真構成層（層配置など）、並びにこの感光材料を処理するために適用される処理法や処理用添加剤としては、特開昭52-215272号、特開平2-331444号、欧州特許EP0,355,660A2号に記載されているもの、特に欧州特許EP0,355,660A2号に記載されているものが好ましく用いられる。更に、特開平5-34889号、同4-359249号、同4-313753号、同4-270344号、同5-66527号、同4-34548号、同4-145433号、同2-854号、同1-158431号、同2-90145号、同3-194539号、同2-93641号、欧州特許公開第0520457A2号等に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料やその処理方法も好ましい。

【0053】特に、本発明においては、前記の反射型支持体やハロゲン化銀乳剤、更にハロゲン化銀粒子中にドープされる真鍮金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤またはカブリ防止剤、化学増感法（増感剤）、分光増感法（分光増感剤）、シアン、マゼンタ、イエローカプラーおよびその乳化分散法、色像保存性改良剤（ステイン防止剤や褪色防止剤）、染料（着色剤）、ゼラチン種、感光材料の層構成や感光材料の膜厚pHなどについて、表1の公報に記載のものが特に好ましく適用できる。

【0054】

【表1】

要項	特開平7-10444号	特開平7-7775号	特開平7-30185号
反射型変容体	第7欄12行目～ 12欄19行目	第36欄43行目～ 44欄1行目	第5欄40行目～ 97欄6行目
ハロゲン化銀乳剤	第72欄28行目～ 74欄18行目	第44欄28行目～ 46欄28行目	第77欄48行目～ 80欄28行目
異種金属/合金種	第74欄16行目～ 75欄44行目	第47欄20行目～ 47欄53行目	第50欄29行目～ 51欄19行目
保存安定剤または おとり防止剤	第75欄88行目～ 76欄18行目	第47欄20行目～ 47欄28行目	第56欄11行目～ 317欄31行目 (特に317欄1550欄 化合物)
化学増感法 (化学増感剤)	第76欄46行目～ 76欄49行目	第47欄17行目～ 47欄17行目	第51欄81行目～ 51欄175行目
分光増感剤 (分光増感剤)	第76欄16行目～ 76欄45行目	第47欄30行目～ 47欄46行目	第51欄21行目～ 52欄48行目
シアンカラー	第12欄20行目～ 35欄43行目	第52欄50行目～ 52欄16行目	第59欄148行目～ 59欄16行目
イエローカラー	第76欄40行目～ 86欄3行目	第53欄17行目～ 53欄30行目	第59欄17行目～ 59欄30行目
マゼンタカラー	第88欄4行目～ 88欄18行目	第53欄31行目～ 54欄11行目	第51欄34行目～ 77欄44行目と 80欄32行目～ 80欄46行目
カラーの乳化分散 法	第71欄13行目～ 72欄11行目	第51欄38行目～ 51欄49行目	第57欄35行目～ 57欄49行目
色像保存性改良剤 (スチン防止剤)	第36欄50行目～ 70欄6行目	第51欄50行目～ 52欄49行目	第57欄50行目～ 58欄46行目
着色防止剤	第70欄10行目～ 71欄2行目		
染料(着色剤)	第77欄42行目～ 78欄41行目	第77欄14行目～ 19欄42行目と 第80欄4行目～ 51欄14行目	第51欄27行目～ 19欄10行目
ビテン種	第78欄42行目～ 78欄48行目	第51欄15行目～ 51欄20行目	第53欄134行目～ 53欄19行目
感材の露光成	第36欄11行目～ 37欄26行目	第44欄2行目～ 44欄35行目	第51欄38行目～ 52欄38行目
感材の保護膜	第12欄12行目～ 12欄22行目		
走査露光	第70欄46行目～ 77欄41行目	第49欄7行目～ 50欄2行目	第52欄49行目～ 53欄12行目
現像液中の解倍剤	第88欄19行目～ 89欄22行目		

【0055】本発明において用いられるシアン、マゼン
タおよびイエローカラーとしては、その他、特開昭6
2-215272号の第91頁右欄4行目～121頁
左欄6行目、特開平2-33144号の第3頁右欄1
4行目～18頁左欄末行目と第30頁右欄6行目
～35頁右欄11行目やE.P.0355、660A2号
の第4頁15行目～27行目、5頁30行目～28頁末
行目、45頁29行目～31行目、47頁23行目～6
3頁50行目に記載のカラーも有用である。また、本
発明はWO-98/33760号の一般式 (II) および
(III)、特開平10-221825号の一般式 (D)
で表される化合物を添加してもよく、好ましい。

【0056】以下に更に具体的に説明する。本発明に使用
しうるシアンカラーとしては、ピロロリアゾール
系カラーが好ましく用いられ、特開平5-31332
4号の一般式 (I) 又は (II) で表されるカラーおよ
び特開平6-347960号の一般式 (I) で表される
カラー並びにこれらの公報に記載されている例示カ
ラーが特に好ましい。また、フェニール系、ナフトール
系のシアンカラーも好ましく、例えば、特開平10-
333297号に記載の一般式 (ADF) で表されるシ

アンカラーが好ましい。上記以外のシアンカラーと
しては、欧州特許E.P.0488248号明細書及びE.P.
0491197A1号明細書に記載のピロロリアゾール型
シアンカラー、米国特許第5,888,716号に記載の
2,5-ジシアノアミノフェニールカラー、米国
特許第4,873,183号、同第4,916,051
号に記載の6位に電子吸引性基、水素結合基を有するピ
ラゾリアゾール型シアンカラー、特に、特開平8-1
71185号、同8-311360号、同8-3390
60号に記載の6位にカルバモイル基を有するピラゾ
リアゾール型シアンカラーも好ましい。

【0057】また、特開平2-33144号公報に記載
のジフェニルイミダゾール系シアンカラーの他に、欧
州特許E.P.0333185A2号明細書に記載の3-ヒ
ドロキシピリジン系シアンカラー (なかでも具体例
として列挙されたカラー (42) の4当量カラーに塩
素離脱基をもたせて2当量化したものや、カラー

(6) や (9) が特に好ましい) や特開昭64-322
60号公報に記載された環状活性メチレン系シアンカ
ラー (なかでも具体例として列挙されたカラー例3、
8、34が特に好ましい)、欧州特許E.P.0456222

21

6A1号明細書に記載のピロロゾール型シアンカブルー、欧州特許E P 0 4 8 4 9 0 9号に記載のピロロイミダゾール型シアンカブルーを使用することもできる。

【0058】なお、これらのシアンカブルーのうち、特開平11-282138号に記載の一般式(1)で表されるピロロアゾール系シアンカブルーが特に好ましく、該公報の段落番号0012〜0059に記載は例示シアンカブルー(1)〜(47)を含め、本願にそのまま適用され、本願の明細書の一部として好ましく取り込まれる。

【0059】本発明に用いられるマゼンタカブルーとしては、前記の表の公知文献に記載されたような5-ピロゾル系マゼンタカブルーやピラゾール系マゼンタカブルーが用いられるが、中でも色相や画像安定性、発色性等の点で特開昭61-65245号に記載されたような2級又は3級アルキル基がピラゾロリアゾール環の2、3又は6位に直結したピラゾロリアゾールカブルー、特開昭61-65246号に記載されたような分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾールカブルー、特開昭61-147254号に記載されたようなアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基を持つピラゾールカブルーや欧州特許第226,849A号と同第204,785A号に記載されたような6位にアルコキシ基やアリールオキシ基をもつピラゾールカブルーの使用が好ましい。特に、マゼンタカブルーとしては特開平8-122984号に記載の一般式(M-1)で表されるピラゾールカブルーが好ましく、該公報の段落番号0009〜0026はそのまま本願に適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる。これに加えて、欧州特許第854384号、同第884640号に記載の3位と6位の両方に立体障害基を有するピラゾールカブルーも好ましく用いられる。

【0060】また、イエローカブルーとしては、前記表中に記載の化合物の他に、欧州特許E P 0 4 4 7 9 6 9 A1号明細書に記載のアルキルに3〜5員の環状構造を有するアシルアセトアミド型イエローカブルー、欧州特許E P 0 4 8 2 5 5 2 A1号明細書に記載の環状構造を有するマロンジアニリド型イエローカブルー、欧州公開特許第953870A1号、同第953871A1号、同第953872A1号、同第953873A1号、同第953874A1号、同第953875A1号等に記載のピロール-2または3-イールもしくはインドール-2または3-イールカルボン酸アミド系カブルー、米国特許第5,118,599号明細書に記載されたジオキサン構造を有するアシルアセトアミド型イエローカブルーが好ましく用いられる。その中でも、アルキルが1-アルキルシロプロパン-1-カルボニル基であるアシルアセトアミド型イエローカブルー、アニドの一方がインドリン環を構成するマロンジアニリド型イエロ

22

ーカブルーの使用が特に好ましい。これらのカブルーは、単独あるいは併用することができる。

【0061】本発明に使用するカブルーは、前出表中記載の高温点有機溶媒の存在下で(または不存在下で)、ローダブルラテックスポリマー(例えば米国特許第4,203,716号)に含浸させて、または水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーとともに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させることが好ましい。好ましく用いることのできる水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーは、米国特許第4,857,449号明細書の第7欄〜15欄及び国際公開WO88/00723号明細書の第12頁〜30頁に記載の単独重合体または共重合体が挙げられる。より好ましくはメタクリレート系あるいはアクリルアミド系ポリマー、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定性等の上で好ましい。

【0062】本発明においては公知の染色防止剤を用いることができるが、その中でも以下に挙げる公報に記載のものが好ましい。例えば、特開平5-333501号に記載の高分子量のレドックス化合物、WO89/33760号、米国特許第4,923,787号等に記載のフェニドンやヒドラジン系化合物、特開平5-249637号、特開平10-282615号および独国特許第19629142A1号等に記載のホワイトカブルーを用いることができる。また、特に現像液のpHを上げ、現像の迅速化を行う場合には独国特許第19618786A1号、欧州特許第839623A1号、欧州特許第842975A1号、独国特許19806845A1号および仏国特許第2760460A1号等に記載のレドックス化合物を用いることも好ましい。

【0063】本発明においては、紫外線吸収剤としてモル吸光係数の高いトリアジン骨格を有する化合物を用いることが好ましく、例えば、以下の公報に記載の化合物を用いることができる。これらは、感光性層またはおおよび非感光性に好ましく添加される。特開昭46-3335号、同55-152776号、特開平5-197074号、同5-232630号、同5-307232号、同6-211813号、同8-53427号、同8-234364号、同8-239368号、同9-31067号、同10-115898号、同10-147577号、同10-182621号、独国特許第1973979A号、欧州特許第711804A号および特表平8-501291号等に記載されている化合物である。

【0064】本発明の感光材料に用いることのできる結合剤又は保護コートとしては、ゼラチンを用いることが有利であるが、それ以外の親水性コロイド系単独あるいはゼラチンとともに用いることができる。好ましいゼラチンとしては、鉄、銅、亜鉛、マンガンの不純物として含有される重金属は、好ましくは5ppm以下、更に好ましくは3ppm以下である。また、感光材料中

10

20

30

40

50

に含まれるカルシウム量は、好ましくは 20 mg/m^2 以下、更に好ましくは 10 mg/m^2 以下、最も好ましくは 5 mg/m^2 以下である。本発明においては、親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の微や細菌を防ぐために、特開第 63-271247 号公報に記載のような防菌・防霉剤を添加するのが好ましい。さらに、感光材料の被膜 pH は 4.0〜7.0 が好ましく、より好ましくは 4.0〜6.5 である。

【0065】本発明においては、感光材料の塗布安定性向上、静電気発生防止、帯電量調節等の点から界面活性剤を感光材料に添加することができる。界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤があり、例えば特開平 5-33492 号に記載のものが挙げられる。本発明に用いる界面活性剤としてはフッ素原子含有の界面活性剤が好ましい。特に、フッ素原子含有界面活性剤を好ましく用いることができる。

【0066】これらの界面活性剤の感光材料への添加量は特に限定されるものではないが、一般的には $1 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^2 \text{ g/m}^2$ である。これらのフッ素原子含有界面活性剤は単独で用いても、従来公知の他の界面活性剤と併用しても構わないが、好ましくは従来公知の他の界面活性剤との併用である。

【0067】本発明の感光材料は、通常のネガプリンターを用いたプリントシステムに使用される以外に、陰極線（CRT）を用いた走査露光方式にも適している。陰極線管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便かつコンパクトであり、低コストになる。また、光軸や色の調整也容易である。画像露光に用いる陰極線管は、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体が用いられる。例えば赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか 1 種、あるいは 2 種以上が混合されて用いられる。スペクトル領域は、上記の赤、緑、青に限定されず、黄色、橙色、紫色或いは赤外領域に発光する蛍光体も用いられる。特に、これらの発光体を混合して白色に発光を示す蛍光体を有する場合には、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して管面から発光させてもよい。各色ごとの画像信号を順次入力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色をカットするフィルムを通して露光する方法（面順次露光）を探ってもよく、一般には、面順次露光の方が、高解像度の陰極線管を用いることができるため、高画質化のためには好ましい。

【0068】感光材料が、異なる分光感度分布を有する複数の感光性層を持ち、陰極線管も複数のスペクトル領域の発光を示す蛍光体を有する場合には、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して管面から発光させてもよい。各色ごとの画像信号を順次入力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色をカットするフィルムを通して露光する方法（面順次露光）を探ってもよく、一般には、面順次露光の方が、高解像度の陰極線管を用いることができるため、高画質化のためには好ましい。

【0069】本発明の感光材料は、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは

半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発光光源（SHG）等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式が好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発光光源（SHG）を使用するのが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

【0070】このような走査露光光源を使用する場合、本発明の感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合わせて得られる SHG 光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常の青、緑、赤の 3 つの波長領域に持たせることが可能である。このような走査露光における露光時間は、画素密度を 400 dpi とした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては 10^{-1} 秒以下、更に好ましくは 10^{-2} 秒以下である。

【0071】本発明に適用できる好ましい走査露光方式については、前記の表に揭示した公報に詳しく記載されている。また本発明の感光材料を処理するには、特開平 2-270250 号の第 2 頁右欄 1 行目〜3 頁右欄 9 行目、及び特開平 4-97355 号の第 5 頁右欄 17 行目〜18 頁右欄 20 行目に記載の処理薬材や処理方法が好ましく適用できる。また、この現象液に使用する保液剤としては、前記の表に揭示した公報に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0072】本発明は迅速処理適性を有する感光材料にも好ましく適用される。発色現像時間とは、感光材料が発色現象液中に入ってから次の処理工程の漂白定着液に入るまでの時間をいう。例えば、自動現像機などで処理される場合には、感光材料が発色現象液中に浸漬されている時間（いわゆる液中時間）と、感光材料が発色現象液を離れ次の処理工程の漂白定着液に向けて空中を搬送されている時間（いわゆる空中時間）との両者の合計を発色現像時間という。同様に、漂白定着時間とは、感光材料が漂白定着液に入ってから次の水洗又は安定液に入るまでの時間をいう。また、水洗又は安定化時間とは、感光材料が水洗又は安定化液に入ってから乾燥工程に向けて液中にある時間（いわゆる液中時間）をいう。

【0073】本発明において迅速処理を行う場合には、発色現像時間は好ましくは 60 秒以下、更に好ましくは 5 秒以下 6 秒以上、特に好ましくは 20 秒以下 6 秒以

上である。同様に、漂白定着時間は好ましくは60秒以下、更に好ましくは50秒以下6秒以上、特に好ましくは30秒以下6秒以上である。また、水洗又は安定化時間は、好ましくは150秒以下、更に好ましくは130秒以下6秒以上である。

【0074】本発明の感光材料を露光後、現像する方法としては、従来のアルカリ剤と現像主薬を含む現像液で現像する方法、現像主薬を感光材料に内蔵し、現像主薬を含まないアルカリ液などのアクチベーター液で現像する方法などの湿式方式のほか、処理液を用いない熱現像方式などを用いることができる。特に、アクチベーター方法は、現像主薬を処理液に含まないため、処理液の管理や取扱いが容易であり、また廃液処理時の負荷が少なく環境保全上の点からも好ましい方法である。アクチベーター方法において、感光材料中に内蔵される現像主薬またはその前駆体としては、例えば、特開平8-234388号、同9-152688号、同9-152693号、同9-211814号、同9-160193号に記載されたヒドラジン型化合物が好ましい。

【0075】また、感光材料の露光量を低減し、過酸化水素を用いた画像増幅処理（補力処理）する現像方法も好ましく用いられる。特に、この方法をアクチベーター方法に用いることは好ましい。具体的には、特開平8-297354号、同9-152695号に記載された過酸化水素を含むアクチベーター液を用いた画像形成方法が好ましく用いられる。アクチベーター方法において、アクチベーター液で処理後、通常脱銀処理されるが、低量の感光材料を用いた画像増幅処理方法では、脱銀処理を省略し、水洗または安定化処理といった簡易な方法を行うことができる。また、感光材料から画像情報を読み取る方式では、撮影用感光材料などの様に高銀量の感光材料を用いた場合でも、脱銀処理を要しない処理形態を採用することができる。

【0076】本発明で用いられるアクチベーター液、脱銀液（漂白/定着液）、水洗および安定化液の処理素材や処理方法は公知のものを用いることができる。好ましくは、リサーチ・ディスクロージャーItem 36544（1994年9月）第536頁〜第541頁、特開平8-234388号に記載されたものを用いることができる。

【0077】本発明の感光材料をプリンター露光する際、米国特許第4,880,726号に記載のバンドストップフィルターを用いることが好ましい。これによって光漏れが取り除かれ、色再現性が著しく向上する。本発明においては、欧州特許EP0789270A1や同EP0789480A1号に記載のように、画像情報を付与する前に、予め、黄色のマイクロドットパターンを前露光し、複写制御を施しても構わない。

【0078】本発明の感光材料は、以下の公知資料に記載の露光、現像システムと組み合わせることで好ましく

用いることができる。

・特開平10-333253号に記載の自動プリント並びに現像システム

・特開2000-10206号に記載の感光材料搬送装置

・特開平11-215312号に記載の画像読取装置を含む記録システム

・特開平11-88619号並びに特開平10-202950号に記載のカラー画像記録方式からなる露光システム

・特開平10-210206号に記載の遠隔診断方式を含むデジタルフォトリソシステム

・特開平10-159187号に記載の画像記録装置を含むフォトリソシステム

【0079】

【実施例】以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら制限されるものではない。

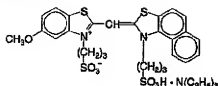
（実施例1）

【乳剤Aの調製】立方体の平均粒子サイズ0.70 μm の大サイズ乳剤A1と0.50 μm の小サイズ乳剤A2との1:1混合物（重量比）を調製した。乳剤A1およびA2の粒子サイズ分布の変動係数は、それぞれ0.09と0.11であった。各サイズ乳剤とも臭化銀0.5mol%を、塩化銀を基盤とする粒子表面の一部に局在含有させた。臭化銀局在相中にはヘキサクロロイソウム（IV）酸カリウムを含有させた。この粒子の最表面からの体積で10%に相当する部位には、全ハロゲンに対して0.1mol%のヨウ素イオンを存在させ、全銀モル量に対して 1×10^{-5} モルのK₂Ru(CN)₆、全銀モル量に対して 1×10^{-6} モルの臭化塩、全銀モル量に対して 1×10^{-6} モルのK₂IrCl₆・(H₂O)をドープした。この乳剤には下記有機増感増感色素AおよびBを銀1モルあたり乳剤A1に対してそれぞれ 3.2×10^{-4} モル、乳剤A2に対してそれぞれ 4.4×10^{-4} モル添加し分光増感を施し、化学増感はチオ硫酸ナトリウム五水和物と塩化金酸とにより最適に行われた。以上により乳剤Aを調製した。

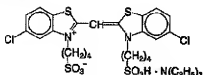
【0080】

【化8】

(増感色素A)



(増感色素B)



【0081】【乳剤B-1の調製】立方体の平均粒子サイズ0.45μmの大サイズ乳剤B1と0.35μmの小サイズ乳剤B2との1:3混合物(銀モル比)を調製した。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.10と0.08であった。各サイズ乳剤ともヨウ化銀0.01モル%を粒子表面近傍に含有し、臭化銀0.4モル%を粒子表面に局在含有させた。臭化銀局在相中にはヘキサクロロイリジウム(IV)酸カリウムを含有させた。また乳剤Aと同様にK₂Ru(CN)₆・xH₂O、黄血塩、K₂IrCl₆・(H₂O)をドープした。以上により乳剤B-1を調製した。

【0082】【乳剤B-2およびB-3の調製】上記乳剤B-1において、ヨウ化銀含有量を0.01モル%から0.05モル%に変更したことのみ異なる乳剤B-2を、また、上記乳剤B-1においてヨウ化銀含有量を0.01モル%から1.00モル%に変更したことのみ異なる乳剤B-3をそれぞれ調製した。

【0083】【乳剤C-1の調製】立方体の平均粒子サイズ0.40μmの大サイズ乳剤C1と0.30μmの小サイズ乳剤C2との1:1混合物(銀モル比)を調製した。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.09と0.11であった。各サイズ乳剤ともヨウ化銀0.01モル%を粒子表面近傍に含有し、臭化銀0.8モル%を粒子表面に局在含有させた。臭化銀局在相中にはヘキサクロロイリジウム(IV)酸カリウムを含有させた。また乳剤Aと同様にK₂Ru(CN)₆・xH₂O、黄血塩、K₂IrCl₆・(H₂O)をドープした。以上により乳剤C-1を調製した。

【0084】【乳剤C-2およびC-3の調製】上記乳剤C-1において、ヨウ化銀含有量を0.01モル%から0.05モル%に変更したことのみ異なる乳剤C-2を、また、上記乳剤C-1においてヨウ化銀含有量を0.01モル%から1.00モル%に変更したことのみ異なる乳剤C-3をそれぞれ調製した。

【0085】紙の両面をポリエチレン樹脂で被覆してな

る支持体の表面に、コロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設け、さらに第一層～第七層の写真構成層を順次塗設して、以下に示す層構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料の試料(100)を作製した。各写真構成層の塗布液は、以下のようにして調製した。

【0086】第一層塗布液調製

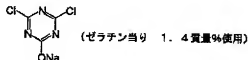
イエローカブラー(EXY)57g、色像安定剤(Cpd-1)7g、色像安定剤(Cpd-2)4g、色像安定剤(Cpd-3)7g、色像安定剤(Cpd-8)2gを溶媒(Solvent-1)21g及び酢酸エチル80mlに溶解し、この液を4gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む23.5質量%ゼラチン水溶液220g中に高速撹拌乳化機(ディゾルバー)で乳化分散し、水を加えて900gの乳化分散物Aを調製した。一方、前記乳化分散物Aと乳剤Aとを混合溶解し、後記組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は、銀量換算塗布量を示す。

【0087】第二層～第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3,5-ジクロロ-4-トリアジンナトリウム塩(H-1)、(H-2)、(H-3)を総量で100mg/m²用いた。また、各層にAb-1、Ab-2、Ab-3、及びAb-4を、それぞれ全量が15.0mg/m²、60.0mg/m²、5.0mg/m²及び10.0mg/m²となるように添加した。

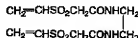
【0088】

【化9】

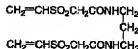
(H-1) 硬膜剤



(H-2) 硬膜剤



(H-3) 硬膜剤



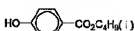
【0089】

【化10】

(A b-1) 防腐剤



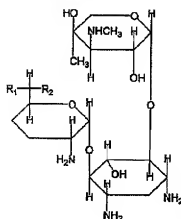
(A b-2) 防腐剤



(A b-3) 防腐剤



(A b-4) 防腐剤

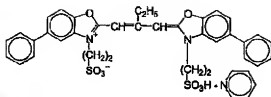


	R ₁	R ₂
a	—CH ₃	—NHCH ₃
b	—CH ₃	—NH ₂
c	—H	—NH ₂
d	—H	—NHCH ₃

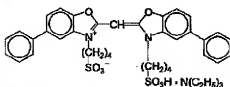
a, b, c, dの1:1:1:1混合物(モル比)

【0090】緑及び赤感性乳剤層の塩臭化銀乳剤には、
以下の分光増感色素をそれぞれ用いた。
緑感性乳剤層

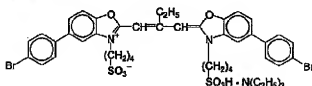
【0091】
30 【化11】

31
(増感色素D)

(増感色素E)



(増感色素F)



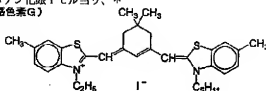
【0092】増感色素Dをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 3.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 3.8×10^{-4} モル、また、増感色素Eをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 7.0×10^{-5} モル、また、増感色素Fをハロゲン化銀1モル当り、*

*大サイズ乳剤に対しては 2.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 2.8×10^{-4} モル添加した。

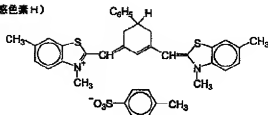
赤感性乳剤層

【0093】

【化12】

*
(増感色素G)

(増感色素H)

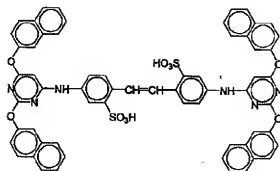


【0094】増感色素GおよびHをそれぞれ、ハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 8.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては $1.0 \cdot 7 \times 10^{-5}$ モル添加した。さらに、以下の化合物Iを赤感性乳剤層にハ

ロゲン化銀1モル当たり 3.0×10^{-3} モル添加した。

【0095】

【化13】

33
(化合物1)

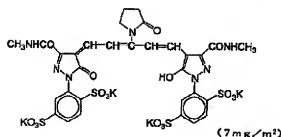
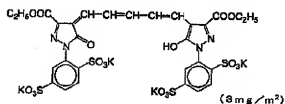
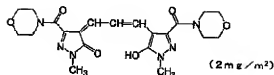
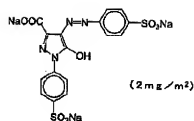
【0096】また、青感性乳剤層、緑感性乳剤層および赤感性乳剤層に対し、1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれハロゲン化銀1モル当り 3.3×10^{-1} モル、 1.0×10^{-3} モルおよび 5.9×10^{-4} モル添加した。さらに、第二層、第四層、第六層および第七層にも、それぞれ 0.2 mg/m^2 、 0.2 mg/m^2 、 0.6 mg/m^2 、 0.1 mg/m^2 となるように添加した。また、青感性乳剤層および緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを、それぞれハロゲン化銀1モル当たり、 1×10^{-4} モル、 2×1

0^{-4} モル添加した。また、赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体ラテックス（質量比1：1、平均分子量200000～400000）を 0.05 g/m^2 添加した。また第二層、第四層および第六層にカチコール-3,5-ジスルホン酸二ナトリウムを、それぞれ 6 mg/m^2 、 6 mg/m^2 、 18 mg/m^2 となるように添加した。また、イラジエーション防止のために、以下の染料（カッコ内は塗布量を表す）を添加した。

【0097】

【化14】

35



【0098】—層構成—

以下に、各層の構成を示す。数字は塗布量 (g/m²) を表す。ハロゲン化銀乳剤は、銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

- 30* [第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料 (TiO₂ ; 含有率16質量%、ZnO ; 含有率4質量%) と蛍光増白剤 (4, 4'-ビス (5-メチルベンゾキシソリル) スチルベン ; 含有率0.03質量%)、青味染料 (群青) を含む]

第一層 (青感性乳剤層)

乳剤A	0.24
ゼラチン	1.25
イエローカブラー (Ex Y)	0.57
色像安定剤 (Cpd-1)	0.07
色像安定剤 (Cpd-2)	0.04
色像安定剤 (Cpd-3)	0.07
色像安定剤 (Cpd-8)	0.02
溶媒 (Solvent)	0.21

【0099】

第二層 (混色防止層)

ゼラチン	0.99
混色防止剤 (Cpd-4)	0.09
色像安定剤 (Cpd-5)	0.018
色像安定剤 (Cpd-6)	0.13
色像安定剤 (Cpd-7)	0.01

37

38

溶媒 (Sol v-1)

0.06

溶媒 (Sol v-2)

0.22

【0100】

第三層 (緑感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤B (金硫黄増感された立方体、平均粒子サイズ0.45 μ mの大サイズ乳剤と0.35 μ mの小サイズ乳剤との1:3混合物 (銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.10と0.08。各サイズ乳剤とも還元銀0.15モル%を粒子表面近傍に含有し、臭化銀0.4モル%を粒子表面に局在含有させた)

0.14

ゼラチン

1.36

マゼンタカプラー (ExM)

0.15

紫外線吸収剤 (UV-A)

0.14

色像安定剤 (Cpd-2)

0.02

色像安定剤 (Cpd-4)

0.002

色像安定剤 (Cpd-6)

0.09

色像安定剤 (Cpd-8)

0.02

色像安定剤 (Cpd-9)

0.03

色像安定剤 (Cpd-10)

0.01

色像安定剤 (Cpd-11)

0.0001

溶媒 (Sol v-3)

0.11

溶媒 (Sol v-4)

0.22

溶媒 (Sol v-5)

0.20

【0101】

第四層 (湿色防止層)

ゼラチン

0.71

色像安定剤 (Cpd-4)

0.06

色像安定剤 (Cpd-5)

0.013

色像安定剤 (Cpd-6)

0.10

色像安定剤 (Cpd-7)

0.007

溶媒 (Sol v-1)

0.04

溶媒 (Sol v-2)

0.16

【0102】

第五層 (赤感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤C (金硫黄増感された立方体、平均粒子サイズ0.40 μ mの大サイズ乳剤と0.30 μ mの小サイズ乳剤との5:5混合物 (銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.09と0.11。各サイズ乳剤とも還元銀0.1モル%を粒子表面近傍に含有し、臭化銀0.8モル%を粒子表面に局在含有させた)

0.12

ゼラチン

1.11

シアンカプラー (ExC-2)

0.13

シアンカプラー (ExC-3)

0.03

色像安定剤 (Cpd-1)

0.05

色像安定剤 (Cpd-6)

0.06

色像安定剤 (Cpd-7)

0.02

色像安定剤 (Cpd-9)

0.04

色像安定剤 (Cpd-10)

0.01

色像安定剤 (Cpd-14)

0.01

色像安定剤 (Cpd-15)

0.12

色像安定剤 (Cpd-16)

0.03

色像安定剤 (Cpd-17)

0.09

色像安定剤 (Cpd-18)

0.07

溶媒 (Solv-5)

0.15

溶媒 (Solv-8)

0.05

【0103】

第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン

0.46

紫外線吸収剤 (UV-B)

0.45

化合物 (S1-4)

0.0015

溶媒 (Solv-7)

0.25

第七層 (保護層)

ゼラチン

1.00

ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体

(変性度17%)

0.04

流動パラフィン

0.02

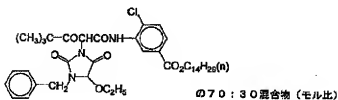
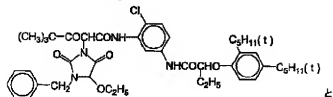
界面活性剤 (Cpd-13)

0.01

【0104】

* * 【化15】

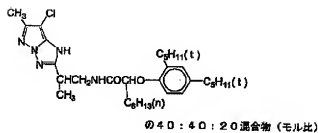
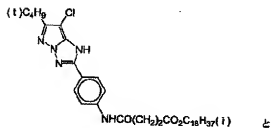
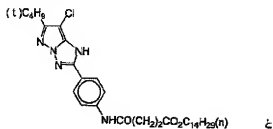
(ExY) イエローカブラー



【0105】

【化16】

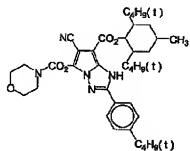
41
(E x M) マゼンタカブラー



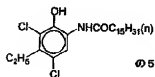
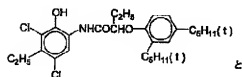
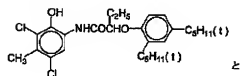
【0106】

【化17】

(Ex C-2) シアンカブラー



(Ex C-3) シアンカブラー

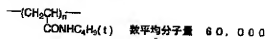


の50:25:25混合物(モル比)

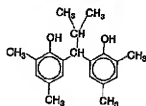
【0107】

30 【化18】

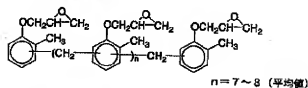
45
(Cpd-1) 色像安定劑



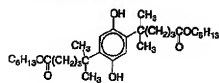
(Cpd-2) 色像安定劑



(Cpd-3) 色像安定劑



(Cpd-4) 混色防止劑



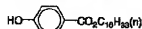
[0108]

[化19]

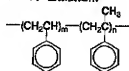
47

48

(Cpd-5) 色像安定剤



(Cpd-6) 色像安定剤



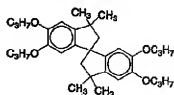
数平均分子量 600

 $m/n=10/90$

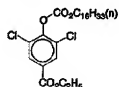
(Cpd-7) 色像安定剤



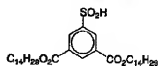
(Cpd-8) 色像安定剤



(Cpd-9) 色像安定剤



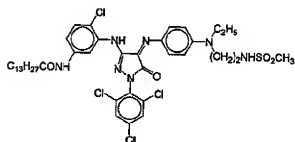
(Cpd-10) 色像安定剤



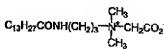
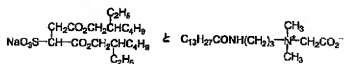
[0109]

* * 【化20】

(Cpd-11)



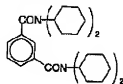
(Cpd-13) 界面活性剤



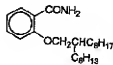
の 7 : 3 混合物 (モル比)

[0110]

【化21】

49
(Cpd-14)

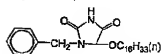
(Cpd-15)



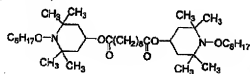
(Cpd-16)



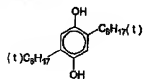
(Cpd-17)



(Cpd-18)



(Cpd-19) 着色防止剤

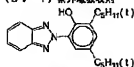


[0111]

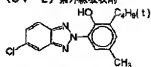
【化22】

51

(UV-1) 紫外線吸収剤

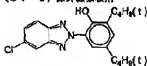


(UV-2) 紫外線吸収剤

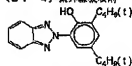


52

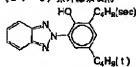
(UV-3) 紫外線吸収剤



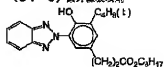
(UV-4) 紫外線吸収剤



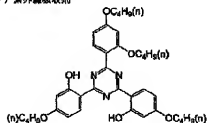
(UV-5) 紫外線吸収剤



(UV-6) 紫外線吸収剤



(UV-7) 紫外線吸収剤



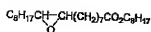
UV-A: UV-1/UV-2/UV-3/UV-4=4/2/2/3 の混合物 (質量比)

UV-B: UV-1/UV-2/UV-3/UV-4/UV-5/UV-6=8/3/3/4/5/5 の混合物 (質量比)

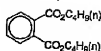
UV-G: UV-2/UV-3/UV-6/UV-7=1/1/1/2 の混合物 (質量比)

【0112】

【化23】

53
(Solv-1)

(Solv-2)



54

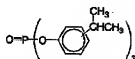
(Solv-3)



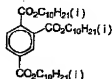
(Solv-4)



(Solv-5)



(Solv-7)



(Solv-8)

【0113】
【化24】

(S1-4)



*【0114】同様に試料(100)の第三層、第五層の乳剤およびそれぞれの層に追添加した1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール(PMT)およびそのA g量であるPMT-A g量を表2に示すように変更した試料(101)~(115)を作製した。

【0115】

【表2】

*30

試料No.	第3層乳剤	ヨード含有 モル%	添加剤	添加量 mg/m ²	第5層乳剤	ヨード含有 モル%	添加剤	添加量 mg/m ²
(101)比較	B-1	0.01	なし	なし	C-1	0.01	なし	なし
(102)比較	B-2	0.05	なし	なし	C-2	0.05	なし	なし
(103)比較	B-3	1.00	なし	なし	C-3	1.00	なし	なし
(104)比較	B-1	0.01	PMT	0.1	C-1	0.01	PMT	0.1
(105)比較	B-2	0.05	PMT	0.1	C-2	0.05	PMT	0.1
(106)比較	B-3	1.00	PMT	0.1	C-3	1.00	PMT	0.1
(107)比較	B-1	0.01	PMT	0.75	C-1	0.01	PMT	0.75
(108)本発明	B-2	0.05	PMT	0.75	C-2	0.05	PMT	0.75
(109)比較	B-3	1.00	PMT	0.75	C-3	1.00	PMT	0.75
(110)比較	B-1	0.01	PMT-Ag	0.1	C-1	0.01	PMT-Ag	0.1
(111)比較	B-2	0.05	PMT-Ag	0.1	C-2	0.05	PMT-Ag	0.1
(112)比較	B-3	1.00	PMT-Ag	0.1	C-3	1.00	PMT-Ag	0.1
(113)比較	B-1	0.01	PMT-Ag	0.75	C-1	0.01	PMT-Ag	0.75
(114)本発明	B-2	0.05	PMT-Ag	0.75	C-2	0.05	PMT-Ag	0.75
(115)比較	B-3	1.00	PMT-Ag	0.75	C-3	1.00	PMT-Ag	0.75

【0116】これらの試料の写真特性を調べるために以下の様な実験を行った。

<実験1> センシトメリー

50 各塗布試料に対して感光計(富士写真フイルム(株)製

FWH型)を用いて、センシトメトリ用の階調露光を与えた。SP-1フィルターを装着し、低照度10秒間露光した。露光後は、以下に示す発色現像処理Aを行った。

【0117】以下に処理工程を示す。

【処理A】上記感光材料(101)を127mm巾のロ*

処理工程	温度	時間	補充量*
カラー現像	38.5℃	45秒	45ミリリットル
漂白定着	38.0℃	45秒	35ミリリットル
リンス(1)	38.0℃	20秒	—
リンス(2)	38.0℃	20秒	—
リンス(3)	**38.0℃	20秒	—
リンス(4)	**38.0℃	30秒	121ミリリットル

*感光材料1m²当たりの補充量

**富士写真フイルム社製リンスクリーニングシステムRC50Dをリンス(3)に装置し、リンス(3)からリンス液を取り出し、ポンプにより逆浸透膜モジュール(RC50D)へ送る。同槽で得られた透過水はリンス(4)に供給し、濃縮水はリンス(3)に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は50~300ミリリットル/分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間留置循環させた。リンスは(1)から(4)へのタンク向流方式とした。

【0118】各処理液の組成は以下の通りである。

[カラー現像液]	[タンク液]	[補充液]
水	800ミリリットル	800ミリリットル
ジメチルポリシロキサン系界面活性剤(シリコンKF351A/信越化学工業社製)	0.1g	0.1g
トリ(イソプロパノール)アミン	8.8g	8.8g
エチレンジアミン四酢酸	4.0g	4.0g
ポリエチレングリコール(分子量300)	10.0g	10.0g
4,5-ジヒドロキシベンゼン-1,3-ジスルホン酸ナトリウム	0.5g	0.5g
塩化カリウム	10.0g	—
臭化カリウム	0.040g	0.010g
トリアジニルアミノステルベン系蛍光増白剤(ハッコールFWA-SF/昭和化学社製)	2.5g	5.0g
亜硫酸ナトリウム	0.1g	0.1g
ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン	8.5g	11.1g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノ-4-アミノアニリン・3/2硫酸・1水塩	5.0g	15.7g
炭酸カリウム	26.3g	26.3g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH(25℃/水酸化カリウム及び硫酸にて調整)	10.15	12.50

【0119】

[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
水	700ミリリットル	600ミリリットル
エチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウム	47.0g	94.0g
エチレンジアミン四酢酸	1.4g	2.8g

*ロール状に加工し、富士写真フイルム(株)製ミニラボプリンタープロセッサ-PP1258ARを用いて像様露光後、下記処理工程にてカラー現像タンク容量の2倍補充するまで、連続処理(ランニングテスト)を行った。このランニング液を用いた処理を処理Aとした。

57		58
m-カルボキシベンゼンスルフィン酸	8.3 g	16.5 g
硝酸 (67%)	16.5 g	33.0 g
イミダゾール	14.6 g	29.2 g
チオ硫酸アンモニウム (750 g/リットル)		
	107.0ミリリットル	214.0ミリリットル
亜硫酸アンモニウム	16.0 g	32.0 g
重亜硫酸アンモニウム	23.1 g	46.2 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH (25℃/酢酸およびアンモニアにて調整)		
	6.0	6.0

【0120】

[リンス液]	[タンク液]	[補充液]
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02 g	0.02 g
脱イオン水 (導電度 5 μ S/cm以下)		
	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	6.5	6.5

【0121】処理後の各試料のマゼンタ発色濃度を測定し、10秒露光低照度感度、かぶり濃度、露潤磨耗性をそれぞれ求めた。結果を表3に示した。感度は、最低発色濃度より1.0高い発色濃度を与える露光量の逆数をもちて規定し、試料(101)の現像処理した感度を100としたときの相対値で表した。また、かぶりを各試料の最低濃度で表した。露潤磨耗性については現像液中に約10秒間浸漬した後、当該試料の乳剤面の上を走ら*

*せる直径1.6mmの鉄筆に加える重りを増加させていった。使用した重りの量は30gとした。ペーパーを可視マークについて検査した。ペーパーが加重によりマークを示した場合は「不良」、マークが観測されなかった場合には「良好」と示した。

【0122】

【表3】

試料No.	マゼンタ			シアン		
	感度	かぶり	露潤磨耗性	感度	かぶり	露潤磨耗性
(101)比較	100	0.11	不良	100	0.12	不良
(102)比較	132	0.32	良好	128	0.35	良好
(103)比較	154	0.55	良好	156	0.56	良好
(104)比較	101	0.05	不良	104	0.06	不良
(105)比較	133	0.25	良好	135	0.27	良好
(106)比較	151	0.40	良好	153	0.42	良好
(107)比較	103	0.05	不良	105	0.06	不良
(108)本発明	136	0.06	良好	139	0.06	良好
(109)比較	166	0.21	良好	159	0.24	良好
(110)比較	98	0.04	不良	101	0.05	不良
(111)比較	129	0.22	良好	131	0.24	良好
(112)比較	148	0.38	良好	151	0.41	良好
(113)比較	97	0.03	不良	99	0.05	不良
(114)本発明	153	0.05	良好	135	0.05	良好
(115)比較	102	0.23	良好	109	0.19	良好

【0123】(実施例2)層構成を下記のように変えて薄層化した試料を作製し、この試料に対し実施例1の実験1を行った。層構成は試料(200)で示す。なお、試料(201)～(215)は、試料(200)の第三層および第五層の乳剤と追添加した化合物種およびその試料(200)の作製第一層(高感性感光剤層)

※量を表2に示すように変更したものである。実施例1の結果と同様に、薄層化した試料の超迅速処理でも本発明の効果が確かめられた。

【0124】

59

60

乳剤A	0. 24
ゼラチン	1. 25
イエローカプラー (Ex Y)	0. 57
色像安定剤 (Cpd-1)	0. 07
色像安定剤 (Cpd-2)	0. 04
色像安定剤 (Cpd-3)	0. 07
色像安定剤 (Cpd-8)	0. 02
溶媒 (Sol v-1)	0. 21

【0125】

第二層 (混色防止層)

ゼラチン	0. 60
混色防止剤 (Cpd-19)	0. 09
色像安定剤 (Cpd-5)	0. 007
色像安定剤 (Cpd-7)	0. 007
紫外線吸収剤 (UV-C)	0. 05
溶媒 (Sol v-5)	0. 11

【0126】

第三層 (緑感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤B (試料(100)と同じ乳剤)	0. 14
ゼラチン	0. 73
マゼンタカプラー (Ex M)	0. 15
紫外線吸収剤 (UV-A)	0. 05
色像安定剤 (Cpd-2)	0. 02
色像安定剤 (Cpd-7)	0. 008
色像安定剤 (Cpd-8)	0. 07
色像安定剤 (Cpd-9)	0. 03
色像安定剤 (Cpd-10)	0. 009
色像安定剤 (Cpd-11)	0. 0001
溶媒 (Sol v-3)	0. 06
溶媒 (Sol v-4)	0. 11
溶媒 (Sol v-5)	0. 06

【0127】

第四層 (混色防止層)

ゼラチン	0. 48
混色防止層 (Cpd-4)	0. 07
色像安定剤 (Cpd-5)	0. 006
色像安定剤 (Cpd-7)	0. 006
紫外線吸収剤 (UV-C)	0. 04
溶媒 (Sol v-5)	0. 09

【0128】

40

第五層 (赤感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤C (試料(100)と同じ乳剤)	0. 12
ゼラチン	0. 59
シアンカプラー (Ex C-2)	0. 13
シアンカプラー (Ex C-3)	0. 03
色像安定剤 (Cpd-7)	0. 01
色像安定剤 (Cpd-9)	0. 04
色像安定剤 (Cpd-15)	0. 19
色像安定剤 (Cpd-18)	0. 04
紫外線吸収剤 (UV-7)	0. 02

61	62
溶媒 (Sol v-5)	0.09
【0129】	
第六層 (紫外線吸収層)	
ゼラチン	0.32
紫外線吸収剤 (UV-C)	0.42
溶媒 (Sol v-7)	0.08
第七層 (保護層)	
ゼラチン	0.70
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度 17%)	0.04
流動パラフィン	0.01
界面活性剤 (Cpd-13)	0.01
ポリジメチルシロキサン	0.01
二酸化珪素	0.003

【0130】作製された各試料は、実施例1の実験1と同様に露光し、発色現像処理は、以下に示す現像処理Bに従い、超迅速処理を行った。

【0131】【処理B】上記の感光材料試料(201)を127mm幅のロール状に加工し、処理時間、処理温度を変えられるように富士写真フイルム(株)製ミニラ*20

*ボブリンタープロセッサPP350を改造した実験処理装置を用いて、感光材料試料に平均値度のネガティブフィルムから像線露光を行い、下記処理工程にて使用した発色現像補充液の容量が発色現像タンク容量の0.5倍となるまで連続処理(ランニングテスト)を行った。

【0132】

処理工程	温度	時間	補充量*
発色現像	45.0℃	15秒	45mL
漂白定着	40.0℃	15秒	35mL
リンス(1)	40.0℃	8秒	—
リンス(2)	40.0℃	8秒	—
リンス(3)	**40.0℃	8秒	—
リンス(4)	**38.0℃	8秒	121mL
乾燥	80℃	15秒	

* 感光材料1m²あたりの補充量

** 富士写真フイルム(株)製リンスクリーニングシステムRC50Dをリンス(3)に装着し、リンス(3)からリンス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール(RC50D)へ送る。同槽で送られた透過水はリンス(4)に供給し、濃縮液はリンス(3)に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は50~300mL/分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間循環させた。リンスは(1)から(4)への4タンク向流方式とした。

【0133】各処理液の組成は以下の通りである。

【発色現像液】	【タンク液】	【補充液】
水	800mL	600mL
蛍光増白剤 (FL-1)	5.0g	8.5g
トリソプロパノールアミン	8.8g	8.8g
p-トールエンスルホン酸ナトリウム	20.0g	20.0g
エチレンジアミン4酢酸	4.0g	4.0g
亜硝酸ナトリウム	0.10g	0.50g
塩化カリウム	10.0g	—
4,5-ジヒドロキシベンゼン-1,3-ジスルホン酸ナトリウム	0.50g	0.50g
ジナトリウム-N,N'-ビス(スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン	8.5g	14.5g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル		

) アニンリン・3/2硫酸塩・モノハイドレート

	10.0g	22.0g
炭酸カリウム	26.3g	26.3g
水を加えて全量	1000mL	1000mL
pH (25℃、硫酸とKOHで調整)	0.35	12.6

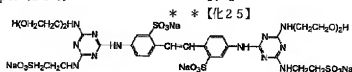
【0134】

〔漂白定着液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
水	800mL	800mL
チオ硫酸アンモニウム (750g/mL)		
	107mL	214mL
コハク酸	29.5g	59.0g
エチレンジアミン4酢酸鉄 (II) アンモニウム		
	47.0g	94.0g
エチレンジアミン4酢酸	1.4g	2.8g
硝酸 (67%)	17.5g	35.0g
イミダゾール	14.6g	29.2g
亜硫酸アンモニウム	16.0g	32.0g
メタ重亜硫酸カリウム	23.1g	46.2g
水を加えて全量	1000mL	1000mL
pH (25℃、硝酸とアンモニア水で調整)		
	6.00	6.00

【0135】

〔リンス液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
塩素化イソシアヌル酸ナトリウム	0.02g	0.02g
脱イオン水 (電導度 5 μ S/cm以下)	1000mL	1000mL
pH (25℃)	6.5	6.5

【0136】



FL-1

【0137】 (実施例3) 試料(201)～(215)を用いて、レーザー走査露光によって画像形成を行った。レーザー光源としては、半導体レーザーGaAlAs (発振波長808.5nm)を励起光源としたYAG固体レーザー (発振波長946nm)を反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した473nmと、半導体レーザーGaAlAs (発振波長808.7nm)を励起光源としたYVO₄固体レーザー (発振波長1064nm)を反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した532nmと、AlGaInP (発振波長約680nm: 松下電産製タイプNo. LN9R20)を用いた。3色のそれぞれのレーザー光はポリゴンミラーにより走査方向に対して垂直方向に移動し、試料上に、順次走査露光できるようにした。半導体レーザーの温度による波長変動は、ペルチェ素子を利用して温度が一定に保たれることで抑えられている。実効的なビ

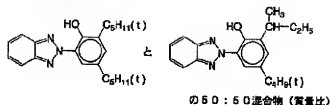
ーム径は80 μ mで、走査ピッチは42.3 μ m (600dpi)であり、1画面あたりの平均露光時間は、1.7 $\times 10^{-7}$ 秒であった。露光後、発色現像処理Bにより処理を行ったところ、実施例2での高照度露光の結果と同様、本発明の試料(208)と(214)は、レーザー走査露光を用いた画像形成にも適していることがわかった。

【0138】 (実施例4) 実施例1～3において使用した紫外線吸収剤UV-AおよびUV-Bに対し、これらの中に混合構成の一部として含むUV-Aのみを、等量のUV-Bに置き換えた紫外線吸収剤UV-A'およびUV-B'をそれぞれ調製した。そして、実施例1～3において、紫外線吸収剤UV-AおよびUV-Bを、それぞれ紫外線吸収剤UV-A'およびUV-B'に代えた各試料を調製し、実施例1～3と同様の方法で評価した結果、実施例1～3と同様の結果を確認した。

【0139】

【化26】

(UV-8) 紫外線吸収剤



UV-A' : UV-1/UV-2/UV-3/UV-8=4/2/2/3 の混合物 (質量比)

UV-B' : UV-1/UV-2/UV-3/UV-8/UV-5/UV-8=9/3/3/4/5/3
の混合物 (質量比)

【0140】

【発明の効果】本発明によれば、高感度でかぶりが抑制され、かつ耐湿潤磨耗性に優れたハロゲン化銀カラー写*

* 真感光材料およびそれを用いた画像形成法を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
G 0 3 C 7/407

識別記号

F I
G 0 3 C 7/407

ターマコード (参考)